

## A huminsavak disszociációs állandójának meghatározása potenciometrikus és spektrofotometrikus módszerrel

F. D. OVCSARENKO, SZ. A. GORDIENKO és T. F. GLUSCSENKO

*Az Ukrán Tudományos Akadémia Mikrobiológiai Intézete,  
Kiev (Szovjetunió)*

A potenciometrikus titrálási módszert széleskörűen alkalmazzák a biopolimerek elektrokémiai tulajdonságainak tanulmányozásában. A talajokból, tőzgekből és a szénfeleségekből kinyert huminsavak poli-oxikarbonsav típusúak és így szintén ezek közé a bonyolult rendszerek közé sorolhatók. A huminsavak elektrokémiai tulajdonságait mind hazai [1, 4, 5], mind más, külföldi kutatók [2, 3, 6] tanulmányozták. Ezek a kutatók a savak értékűségének, a disszociáció fokának és savas jellegének a vizsgálatára irányultak. Kísérletek történtek a disszociációs állandó és a molekulásúly meghatározására is.

Ebben a munkánkban a huminsavak savi ekvivalenseinek és disszociációs állandóinak meghatározását vizes közegben történő potenciometrikus titrálással nyert adatok alapján végeztük el.

A titrálást LPU-01 és LPM-60M elnevezésű potenciométerrel végeztük.

A vizsgálatok céljaira tőzgeből és barnaszénből nyert huminsavakat, himatomelánsavakat és fulvosavakat választottunk. A vizsgálandó savakat frakcionált lecsapatásnak és alapos dialízisnek vetettük alá a hamutartalom csökkentése céljából. A sav-oldatokat a [3] metodika alapján készítettük a következőképpen: a lemért savmintát oldottuk 0,1 N-os KOH és 0,1 N-os KCl oldatok elegyében (pH = 6,5), majd 0,1 N-os HCl oldat hozzáadásával az oldat pH-ját 3 és 4 közé állítottuk be, majd 0,1 N-os KCl oldattal felöntöttük az oldatot 100 ml-ig. A 0,1 N-os KCl oldatot az állandó ionos erősség biztosítása végett használtuk. A titrálást nitrogén atmoszférában végeztük.

A huminsavak lúgos titrálásakor a potenciál fokozatos változása észlelhető, majd amikor az összes  $H^+$ -ion megkötődik, — ezt a pontot nevezzük a titrálás végpontjának — a potenciál hirtelen változása megy végbe. Jól látható ez a potenciál — koncentráció függvényen, vagy a differenciál-görbén, amelyen az ekvivalencia-pontnak jól kifejezett maximum felel meg. Ennek a pontnak a segítségével számítottuk ki a huminsavak sav-ekvivalensét:

$$\epsilon_{\text{sav}} = \frac{n}{g}$$

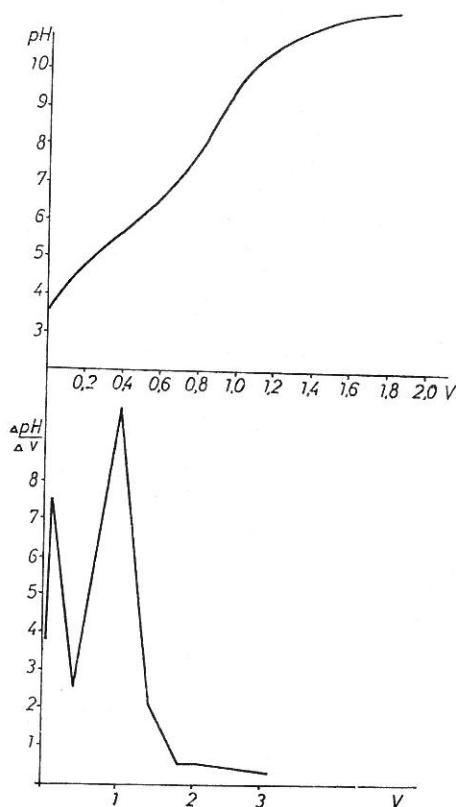
ahol  $g$  a minta súlya g-ban,  $n$  a sav gramm-ekvivalense, amely meg egyezik a lúgnak a titrálási görbe alapján kiszámítható gramm-ekvivalensével:

$$n_{\text{lúg}} = \frac{V_{\text{lúg}} \cdot N_{\text{lúg}}}{1000} \text{ gramm-ekvivalens}$$

A tőzegekből nyert huminsavak „kétbázisos” gyenge savak típusát mutatják, ami különösen szembeötlő a differenciál-görbe alapján (1. ábra). A savas tartományban jelentkező, első sáv az erős COOH-csoportnak felel meg, a második pedig — ami a lúgos tartományban jelentkezik — a fenolos hidroxil-csoportnak, ami lúgos közegben gyenge savként viselkedik. A himatomelánsavak és a fulvosavak „hárombázisú” savként viselkednek: a differenciál-görbéken három maximum jelenik meg, ami két karboxil-csoportnak és egy hidroxil-csoportnak felel meg (2. ábra).

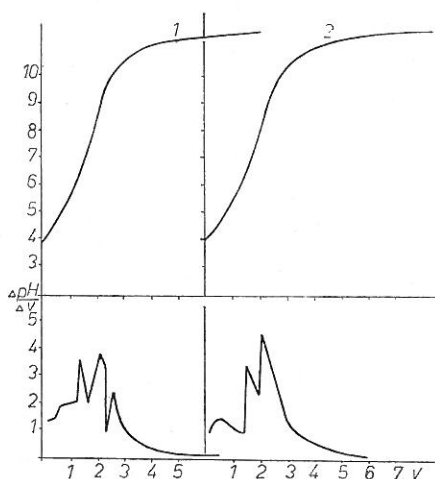
A barnaszemekből nyert huminsavak titrálási görbéi gyenge „többbázisú” savra jellemzők, vagyis a titrálási görbén pH-ugrás nehezen vehető észre, pH = 9-nél pedig teljesen eltűnik és csak a differenciál-görbéken lehet észlelni (3. ábra).

A barna szemekből nyert himatomelánsav titrálási görbéi hasonlóak a huminsavak görbéihez.



1. ábra

A szumszki tőzegből nyert huminsav titrálási görbéje. (Az abszcisszán a NaOH térfogata ml-ben)



2. ábra

A szumszki tőzegből nyert fulvosav (1) és himatomelánsav (2) titrálási görbéje. (Az abszcisszán a NaOH térfogata ml-ben)

A huminsavak híg oldatokban lépésenként disszociálnak (úgy, mint a „több-bázisú” savak) a funkciós csoportok különböző erőssége miatt. Ennek megfelelően semlegesítésük is fokozatosan megy végbe. Így, a huminsavak titrálási görbéin több ekvivalencia-pont jelentkezik, amint az az ábrákon látható. Az első ekvivalencia-pont a monoszubsztituált savas sónak, a második a

diszubsztituált savas sónak stb. felel meg. Ismerve valamennyi ekvivalencia-pont helyét (azaz, a titrálási görbe egyes pontjainak pH-értékét), a Hendersson—Hasselbach egyenlet alapján meghatározhatjuk az egyes fokozatok disszociációs állandóját:

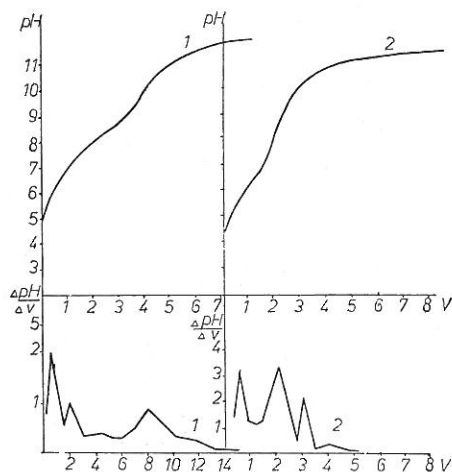
$$\text{pH} = \text{p}K_i + n \cdot \log \frac{S}{1 - S}$$

ahol  $S$  az ionizáció foka,  
 $K_i$  a disszociációs állandó,  
 $n$  közel állandó  $\approx 1$  (az ionos erősségtől függ).

A disszociációs állandók meghatározásának másik lehetőségét a gyenge savak erős bázissal alkotott sójának pH-ját kifejező egyenlet adja az utolsó ekvivalencia-pontban:

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_{\text{sav}} + 1/2 \lg C_{\text{só}}.$$

A disszociációs állandók számított értékeit az 1. és 2. táblázat tartalmazza.



3. ábra

A korosztisovi szénből nyert huminsav (1) és himatomelánsav (2) titrálási görbéje.  
 (Az abszcisszán a NaOH térfogata ml-ben)

A tőzegeből és a talajból kinyert huminsavak, himatomelánsavak és fulvosavak első disszociációs állandója a  $\text{p}K = 1-5$  tartományba esik és karboxil-csoportokhoz tartozik. A második és a harmadik konstans a  $\text{p}K = 8-10$  tartományban van és gyengén savas csoportokhoz tartozik; ezek a fenolos hidroxilok.

A barnaszénből nyert huminsavak és himatomelánsavak disszociációs állandói nagyon közel esnek egymáshoz, ami a több-bázisú gyenge savakra jellemző, pl. a szénsavra, melynek első disszociációs konstansa:  $K = 10^{-7}$ .

1. táblázat

## A huminsavak disszociációs állandói

(1) Kausztobiolitok	(2) Savak	(3) Konstansok			
		K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub>
a) Kodrianszki tőzeg	1	$3,98 \cdot 10^{-9}$	$1,03 \cdot 10^{-11}$		
	2	$9,13 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-7}$		
	3	$8,21 \cdot 10^{-3}$	$5,08 \cdot 10^{-9}$	$6,22 \cdot 10^{-7}$	
b) Zamglajevi tőzeg	1	$7,95 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-7}$	$4,17 \cdot 10^{-7}$	
	2	$1,66 \cdot 10^{-4}$	$9,55 \cdot 10^{-8}$	$2,09 \cdot 10^{-11}$	
	3	$9,55 \cdot 10^{-4}$	$3,31 \cdot 10^{-7}$	$4,80 \cdot 10^{-9}$	
c) Szumszki tőzeg	1	$1,58 \cdot 10^{-1}$	$1,59 \cdot 10^{-8}$		
	2	$1,97 \cdot 10^{-5}$	$8,04 \cdot 10^{-9}$	$3,13 \cdot 10^{-9}$	
	3	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-8}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$	
d) „Csernozjom” talaj	1	$1,26 \cdot 10^{-4}$			

Megjegyzés: 1 = huminsav, 2 = fulvosav, 3 = himatomelánsav.

Az oxidált kőszén disszociációs állandója  $10^{-4}$  körül van, ami a karboxil-csoport disszociációjának felel meg.

A szerves vegyületek disszociációs állandóinak meghatározására a spektrofotometriában grafikus módszert szoktak alkalmazni. A  $K$  disszociációs

2. táblázat

## A huminsavak disszociációs állandói

(1) Kausztobiolitok	(2) Savak	(3) Konstansok			
		K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub>
a) Korosztisovi barnaszén	1	$6,32 \cdot 10^{-4}$	$5,75 \cdot 10^{-6}$	$3,02 \cdot 10^{-8}$	$1,66 \cdot 10^{-7}$
	2	$3,67 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$9,21 \cdot 10^{-9}$	$2,49 \cdot 10^{-9}$
b) Jurkovi barnaszén	1	$1,59 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-2}$	—	—
	2	$3,96 \cdot 10^{-6}$	$5,52 \cdot 10^{-5}$	—	—
c) Balahovi barnaszén	1	$8,87 \cdot 10^{-4}$	$7,12 \cdot 10^{-6}$	$4,06 \cdot 10^{-7}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$
	2	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$2,96 \cdot 10^{-9}$	$4,06 \cdot 10^{-9}$	—
	3	$3,27 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
d) Bajdajevi oxidált kőszén	1	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$8,63 \cdot 10^{-8}$	—	—
e) Irsa-borogyini oxidált barnaszén	1	$6,58 \cdot 10^{-6}$	$3,03 \cdot 10^{-4}$	—	—

Megjegyzés: 1 = huminsav, 2 = himatomelánsav, 3 = fulvosav.

konstans értékét a vizsgálandó anyag oldata abszorpciós spektrumának különböző pH értékek mellett történő tanulmányozása alapján grafikus módszerrel lehet meghatározni.

Kis pH értékeknél van egy olyan intervallum, amelyben a szerves vegyület disszociációja nem megy végbe; nagy pH értékeknél pedig olyan intervallum található, amelyben a vegyületek gyakorlatilag teljesen disszociált állapotban léteznek.

3. táblázat

## A huminsavak sav-ekvivalensei

(1) Kausztobiolitok	(2) Huminsav	(3) Fulvosav	(4) Himatomelánsav
a) Zamglajevi tőzeg .....	300	250	280
b) Kodrianszki tőzeg .....	230	300	320
c) Szumszki tőzeg .....	300	350	440
d) Korosztisovi szén .....	375	—	240
e) Jurkovi szén .....	375	—	445
f) Balahovi szén .....	335	185	260
g) „Csernozjom” talaj ....	865	—	—

A sav legnagyobb mérvű disszociációja környékén az optikai sűrűség pH-függését ábrázoló görbén meredeken emelkedő szakasz jelentkezik. A meredeken emelkedő szakaszt mindkét oldalról vízszintesen futó egyenes határolja, amely az előbb említett pH-intervallumoknak felel meg. A meredek emelkedés középpontjából az abszcissa tengelyre hcsátott merőleges talppontja adja meg a sav disszociációs konstansa negatív logaritmusának számszerű értékét. Ez látható az alábbi egyenletből:

$$K = \frac{D_{cm}^{\lambda} - D_{HA}^{\lambda}}{D_A^{\lambda} - D_{cm}^{\lambda}} [H].$$

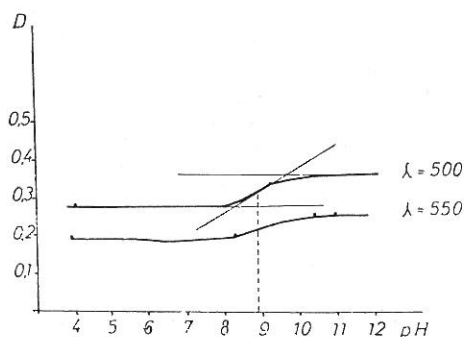
Ha  $D_{cm} = (D_A - D_{HA})/2$ , akkor

$$\lg K = \lg [H],$$

$$\text{és } -\lg K = \text{pH}.$$

Bizonyos körülmények között ez a módszer a több-bázisú savak esetében is alkalmazható.

A módszert a korosztisovi szénből nyert huminsav disszociációs állapotjának meghatározására alkalmaztuk (4. ábra). A huminsav oldatok optikai sűrűségét a pH = 4–11 intervallumban 500 és 550 nm hullámhosszon mértük meg. A D – pH függést ábrázoló görbéken meghatá-



4. ábra

A korosztisovi szénből nyert huminsav optikai sűrűsége a pH függvényében különböző hullámhosszakon

roztuk a meredek emelkedés középpontjának pH értékét, amelynek alapján kiszámítottuk a sav disszociációs állandóját, amire  $K = 10^{-9}$ -et kaptunk. Ez az érték jól egyezik más szerzők adataival [2, 3, 6], valamint a potenciometrikus módszerrel meghatározott saját eredményeinkkel.

### Összefoglalás

Potenciometrikus titrálással és spektrofotometrikus módszerrel meghatároztuk a huminsavak disszociációs állandóit.

### Irodalom

- [1] AGAPOV, A. I.: Issledovanie komplekssoobrazovanija  $\text{Co}^{2+}$  sz organiceszskim szoedinenijami pocsvü. I. Agrohimiya. (9) 88–94. 1966.
- [2] DIJK, VAN H.: Electrometric titrations of humic acids. Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. Ser. A 1. 163–176. 1960.
- [3] KHANNA, S. S. & STEVENSON, F. J.: Metallo-organic complexes in soil I. Potentiometric titration of some soil organic matter isolates in the presence of transition metals. Soil Sci. 93. 298–305. 1962.
- [4] KRESKOV, A. P.: Osznovü analiticeszkov himii. Tom. 2. Izd. Himiya. Moszkva. 1965.
- [5] ORLOV, D. Sz. & NESZTERENKO, N. V.: Obrazovanie gumatov kobal'ta, nikelja, medi i cinka. Naucs. Dokl. Vüszsej Skolü. Biol. Nauki (3) 1960.
- [6] PUUSTIÄRVI, V.: On the factors resulting in uneven growth on reclaimed treeless fen soils. Acta Agric. Scand. 6. 45–63. 1956.

Érkezett: 1971. január 25.

### Potentiometric and Spectrophotometric Study of the Dissociation Constants of Humic Acids

F. D. OVCHARENKO, S. A. GORDIENKO and T. F. GLUSHCHENKO

Microbiological Institute of the Ukrainian Academy of Sciences, Kiev (USSR)

### Summary

Potentiometric and spectrophotometric methods were used for the determination of the dissociation constants of humic acids.

The potentiometric measurements and especially the differential curves have revealed that the humic acids, extracted from peats, belong to the type of weak dihydric acids. According to the analytical data obtained, the hymatomelanic and fulvic acids have tribasic-acid character, containing carboxyl and a hydroxyl group. The dissociation constants and their values for humic acids extracted from peats and brown coals were determined by spectrophotometric methods, too. The experimental data were found to agree with those obtained by some other authors and also with our results received by other methods.

Table 1. Dissociation constants of humic acids. (1) Caustobiolites: a) Kondriansk peat. b) Zamglav peat. c) Sumsk peat. d) Chernozem soil. (2) Acids: 1 = humic acid, 2 = fulvic acid, 3 = hymatomelanic acid. (3) Constants.

Table 2. Dissociation constants of humic acids. (1) Caustobiolites: a) Korostov brown coal. b) Jurkov brown coal. c) Balahov brown coal. d) Bajdaev oxidized stone coal. e) Irsa-Borodin oxidized brown coal. (2) Acids: 1 = humic acid, 2 = hymatomelanic acid, 3 = fulvic acid. (3) Constants.

*Table 3.* Weight equivalents of humic acids. (1) Caustobiolites: a) Zamglaev peat. b) Kondriansk peat. c) Sumsk peat. d) Korostisov brown coal. e) Jurkov brown coal. f) Balahov brown coal. g) Chernozem soil. (2) Humic acid. (3) Fulvic acid. (4) Hymatomelanolic acid.

*Fig. 1.* Titration curves of humic acid extracted from Sumsk peat. Abscisse: NaOH, ml

*Fig. 2.* Titration curves of (1) fulvic and (2) hymatomelanolic acid extracted from Sumsk peat. Abscisse: NaOH, ml

*Fig. 3.* Titration curves of (1) humic and (2) hymatomelanolic acid extracted from Korostisov brown coal. Abscisse: NaOH, ml

*Fig. 4.* Optical density of Korostisov brown coal humic acid plotted against the pH, at different wavelengths

### Méthodes potentiométriques et spectrophotométriques pour étudier les constantes de dissociation des acides humiques

F. D. OVTCHARENKO, S. A. GORDIENKO et T. F. GLOUCHTENKO

Institut de Microbiologie de l'Académie des Sciences d'Ukraine, Kiev (USSR)

#### Résumé

Des méthodes potentiométriques et spectrophotométriques ont été employées pour déterminer les constantes de dissociation des acides humiques.

Les dosages potentiométriques et surtout les courbes différentielles ont démontré que les acides humiques extraits des tourbes appartiennent aux faibles acides dihydriques. Selon ces analyses, cependant, les acides hymatomélaniques et fulviques ont le caractère des acides tribasiques contenant des groupes carboxyle et hydroxyle. Les constantes de dissociation et leurs valeurs pour les acides humiques extraits des tourbes et des lignites, ont été déterminées aussi par les méthodes spectrophotométriques. Les données s'accordent bien avec celles d'autres auteurs et aussi avec nos résultats reçus avec des autres méthodes.

*Tableau 1.* Constantes de dissociation des acides humiques. (1) Caustobiolites: a) Tourbe de Kondriansk. b) Tourbe de Zamglaev. c) Tourbe de Sumsk. d) Sol chernozem. (2) Acides: 1 = acide humique, 2 = acide fulvique, 3 = acide hyméatomélanique. (3) Constantes

*Tableau 2.* Constantes de dissociation des acides humiques. (1) Caustobiolites: a) Lignite de Korostov. b) Lignite de Jurkov. c) Lignite de Balahov. d) Houille oxydée de Bajdaev. e) Lignite oxydée d'Irsa-Borodin. (2) Acides: 1 = acides humiques, 2 = acide hymatomélanique, 3 = acide fulvique. (3) Constantes

*Tableau 3.* Équivalents de poids des acides humiques. (1) Caustobiolites: a) Tourbe de Zamglaev. b) Tourbe de Kondriansk. c) Tourbe de Sumsk. d) Lignite de Korostisov. e) Lignite de Jurkov. f) Lignite de Balahov. g) Sol chernozem. (2) Acide humique. (3) Acide fulvique. (4) Acide hymatomélanique

*Fig. 1.* Courbes de titrage des acides humiques extraits de la tourbe de Sumsk. Abscisse: NaOH, ml

*Fig. 2.* Courbes de titrage de l'acide fulvique (1) et de l'acide hymatomélanique (2) extraits de la tourbe de Sumsk. Abscisse: NaOH, ml

*Fig. 3.* Courbes de titrage de l'acide humique (1) et de l'acide hymatomélanique (2) extraits de la lignite de Korostisov. Abscisse: NaOH, ml

*Fig. 4.* Densité optique des acides humiques des lignites de Korostisov, en fonction de pH, aux différentes longueurs d'onde

### Определение констант диссоциации гуминовых кислот потенциометрическим и спектрофотометрическим методами

ОВЧАРЕНКО, Ф. Д., ГОРДИЕНКО, С. А. и ГЛУЩЕНКО, Т. Ф.

Институт Микробиологии Академии Наук УССР, г. Киев (СССР)

#### Резюме

Определили методами потенциометрического титрования и спектрофотометрии константы диссоциации гуминовых кислот.

Кривые титрования гуминовых кислот торфов имеют характер двухосновных слабых кислот, что особенно наглядно видно на дифференциальной кривой. Гематомелановые и фульвокислоты торфов проявляют себя как трехосновные кислоты, давая на дифференциальных кривых три скачка потенциала, что соответствует двум карбоксильным и одной гидроксильной группам. Спектрофотометрическим путем рассчитали константы диссоциации гуминовых кислот, торфов и бурых углей. Величины хорошо согласуются с данными других авторов и с собственными данными, полученными другими методами.

*Табл. 1.* Константы диссоциации гуминовых кислот. (1) Каустобиолиты. *a)* Кодрянский торф. *b)* Замглаевский торф. *c)* Сумской торф. *d)* Чернозем почва. (2) Кислоты: 1. Гуминовая кислота. 2. Фульвокислота. 3. Гематомелановая кислота. (3) Константы.

*Табл. 2.* Константы диссоциации гуминовых кислот. (1) Каустобиолиты. *a)* Коростышевский бурый уголь. *b)* Юрковский бурый уголь. *c)* Балаховский бурый уголь. *d)* Байдаевский окисленный каменный уголь. *e)* Ирша-Бородинский окисленный бурый уголь. (2) Кислоты. 1. Гуминовая кислота. 2. Гематомелановая кислота. 3. Фульвокислота. (3) Константы.

*Табл. 3.* Эквивалентные веса гуминовых кислот. (1) Каустобиолиты. *a)* Замглаевский торф. *b)* Кодрянский торф. *c)* Сумской торф. *d)* Коростышевский уголь. *e)* Юрковский уголь. *f)* Балаховский уголь. *g)* Чернозем почва. (2) Гуминовая кислота. (3) Фульвокислота. (4) Гематомелановая кислота.

*Рис. 1.* Кривая титрования гуминовой кислоты сумского торфа. (На абсциссе объем NaOH в мл).

*Рис. 2.* Кривые титрования фульвокислоты (1) и гематомелановой кислоты (2) сумского торфа. (На абсциссе объем NaOH в мл.)

*Рис. 3.* Кривые титрования гуминовой кислоты (1) и гематомелановой кислоты (2) коростышевского бурого угля. (На абсциссе объем NaOH в мл.)

*Рис. 4.* Оптическая плотность гуминовой кислоты коростышевского бурого угля в зависимости от pH при различной длине волн.